

⑤ Int. Cl.  
C 07 c 47/56

⑤2 日本分類  
16 C 52  
16 D 415

日本国特許庁

⑪ 特許出願公告  
昭47-49046

# ⑩ 特 許 公 報

④4 公告 昭和47年(1972)12月 9 日

発明の数 1

(全 4 頁)

1

## ②1 芳香族ヒドロキシアルデヒドの製法

②1 特 願 昭45-41709

②2 出 願 昭45(1970)5月18日

優先権主張 ③2 1969年5月17日 ③3 ドイツ 5  
国 ④1 P 1925195・7

⑦2 発 明 者 ヘルウィツヒ・ホフマン  
ドイツ国6710フランケンター  
ル・クニーチュ・シュトラッセ21  
ヨアヒム・ダートウ 10

同 ドイツ国6700ルードウィヒス  
ハーフエン・ホーエンツォレルン・  
シュトラッセ76

同 ゴットヒルフ・ウエンネル  
ドイツ国6700ルードウィヒス 15  
ハーフエン・ゼムメルワイス・シ  
ュトラッセ12

⑦1 出 願 人 バーデイツシエ・アニリン・ウン  
ト・ソータ・フアブリク・アクチエ  
ンゲゼルシャフト 20

ドイツ国6700ルードウィヒス  
ハーフエン・カールボツシュー・ス  
トラッセ38

代 理 人 弁理士 小林正雄

## 発明の詳細な説明

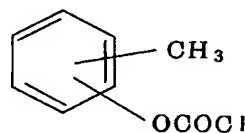
本発明は特定の芳香族メチル化合物を塩素化し、  
そして得られた芳香族ジクロルメチル化合物を加  
水分解することによる、芳香族ヒドロキシアルデ  
ヒドの新規な製法に関する。 30

ハウベン・ワイル著「メトードン・デル・オル  
ガニツシエン・ヘミー」7/1巻(1954年)  
36頁によれば、ライマー及びチーマンの方法に  
従つてフェノール類をクロロホルム及び苛性ソー  
ダ水溶液と反応させることにより、芳香族ヒドロ 35  
キシアルデヒドを製造することが公知である。し  
かしこの方法は著しく構造に依存しかつ通常は理

2.

論値の20~30%の収率を与えるにすぎない。  
従つてライマー及びチーマンの方法は工業的には  
重要でない。さらに前記の著書同巻214頁によ  
れば、o-クレゾールをジ-ortho-トリルカルボナ  
ートに変え、続いてこれを塩素化し、そして得ら  
れた塩素化生成物を最後に5気圧の加圧下に鹼化  
することによるサリチルアルデヒドの製法が公知  
である。この方法はすでにジカルボナートを得る  
ための反応において収率が不満足であり、かつジ  
カルボナートの真空蒸留ならびにテトラクロル化  
生成物の真空蒸留が、これらの化合物の高い沸点  
及び融点のためきわめて不経済である欠点を有す  
る。さらにテトラクロル化生成物の鹼化において  
はある種の樹脂化が起こり、これは一層の収率低  
下を起こす。

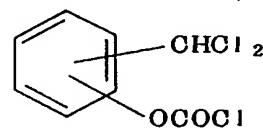
本発明者らは、一般式



II

(式中ベンゾール環にはさらに1個のベンゾール  
環がオルト融合していてもよい)で表わされる、  
場合により不活性置換基を有する芳香族メチル

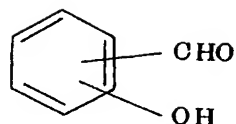
25 ロル炭酸エステルを塩素化して、一般式



III

(式中ベンゾール環にはさらに1個のベンゾール  
環がオルト融合していてもよい)で表わされる、  
場合により不活性置換基を有する芳香族ジクロル  
メチルクロル炭酸エステルとし、そしてこの生成  
物を加水分解して芳香族ヒドロキシアルデヒドと  
するとき、一般式

3



I

(式中ベンゾール環にはさらに1個のベンゾール環がオルト融合していてもよい)で表わされる、場合により不活性置換基を有する芳香族ヒドロキシアルデヒドを有利に製造しうることを見出した。

新規方法によれば芳香族ヒドロキシアルデヒド 10

Iが優れた収率及び高い純度で得られる。芳香族ジクロルメチルクロル炭酸エステルIIIは、すでに大気圧において水性反応媒質中で塩基性剤又は酸性剤を加えることなく加水分解され、樹脂状副生物の生成は認められない。芳香族メチルクロル炭酸エステルIIもしくは芳香族ジクロルメチルクロル炭酸エステルIIIの蒸留は、これらの化合物の比較的低い沸点のため比較的簡単な手段で行なうことができる。

芳香族ヒドロキシアルデヒドIならびにこれに 20 対応するメチルクロル炭酸エステルII及びジクロルメチルクロル炭酸エステルIIIのベンゾール環には、さらに1個のベンゾール環がオルト融合していてもよい。また前記の環は反応条件下で不活性な基及び(又は)原子、たとえば塩素原子、酸素原子、ニトロ基又は低級アルコキシ基により置換されていてもよい。

出発物質として用いられる芳香族メチルクロル炭酸エステルIIの製法は自体公知である(ハウベン・ワイル著、メトードン・デル・オルガニツシ 30 エン・ヘミーVIII巻、1952年、101~104頁参照)。これはたとえば対応するメチルフェノールをホスゲンと、好ましくは酸結合剤の存在下に反応させることによつて得られる。好適な酸結合剤はたとえばアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物又は炭酸塩及び特に第3級アミンである。個々にはたとえばカリウム、ナトリウム及びカルシウムの水酸化物、カリウム及びナトリウムの炭酸塩、トリエチルアミン、ジメチルアニリン及びピリジンがあげられる。ホスゲン化は行ま 40 しくは不活性有機溶剤たとえばエーテル類、場合によりニトロ化又はハロゲン化された芳香族又は脂肪族の炭化水素の中で行なわれる。

好適な溶剤はたとえばベンゾール、トルオール、

4

クモール、キシロール、クロルベンゾール、o-ジクロルベンゾール、ニトロベンゾール、四塩化炭素及びリグロインである。ホスゲン化は一般に冷時、好ましくは0~50℃の温度において行な 5 われる。反応混合物はたとえば反応終了後水洗して有機相から溶剤を蒸留分離する手段により仕上処理することができる。溶剤の蒸留に際して残留するクロル炭酸エステルは、その純度に応じてそのまま、又は真空蒸留後に使用することができる。

好適な出発物質IIはたとえば、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、ニトロ-2-ヒドロキシトルオール、1-メチルナフトール(2)、2-メチルナフトール(1)及び6-メチルナフトール(2)のクロル炭酸エステルであつて、この際クレゾール類のクロル炭酸エステルが好ましい。

出発物質IIは自体公知の手段で塩素を作用させることにより、ジクロルメチルクロル炭酸エステルIIIに変えられる。塩素化は一般に50~200℃、特に有利には120~150℃の温度で行な 10 われる。特に有利には塩素化は紫外線の照射下に行なわれる。一般に大気圧において塩素化されるが、たとえば3気圧のわずかに高められた圧力又はたとえば600mmHgの減圧下で塩素化することもできる。

塩素化は不活性溶剤たとえばニトロ化又は塩素化された芳香族又は脂肪族の炭化水素、たとえば 4 塩化炭素又はトリクロルベンゾールの存在下に行なうことができるが、特に有利には溶剤を用いることなく行なわれる。

塩素化は、出発物質1モルにつき理論量である 2 モルの塩素が吸収されるまで、ガス状塩素を出発物質に作用させる手段により行なうことができる。本発明者らの知見によればメチル基の水素原子の置換は段階的に行なわれるのではなく、メチル基の第1もしくは第2の水素原子が全部置換される前に、すでにメチル基の第2もしくは第3の水素原子が置換される。従つて、まだ多量のトリクロル化反応生成物が生成しない期間だけ塩素を作用させることが有利である。従つて塩素化は特に 35 有利には、塩素約1.2~約1.6モルを出発物質1モルと反応させ、その後塩素化を中断するように行なわれる。反応生成物は好ましくは精留により

5

分離され、この際得られるモノクロル化合物は好ましくは塩素化に再供給され、一方ジクロル化合物は加水分解によりアルデヒドに変えられる。この操作法においては實際上トリクロル化合物は得られず、そしてジクロルメチルクロル炭酸エステルⅢは高い純度を示す。

ジクロルメチルクロル炭酸エステルⅢをヒドロキシアルデヒドⅠに変える加水分解は酸性、中性又は塩基性の水性媒質中で行なうことができる。加水分解のためには水と有機溶剤、特に水と混合しうる有機溶剤との混合物を用いることができる。好適な有機溶剤はたとえばエーテル、アルコール、ケトン、低級脂肪族カルボン酸、低級アミド及びトリアルキルアミンである。個々にはたとえばメタノール、プロパノール、ブタノール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、氷酢酸、トリエチルアミン、アセトン及びジメチルホルムアミドがあげられる。しかし特に有利には水が単独で加水分解媒質として用いられる。ジクロルメチルクロル炭酸エステルⅢ対水性溶剤の重量比は一般に5:1〜1:10、好ましくは1:2〜1:5である。

加水分解に際しては好ましくは30〜150℃、特に70〜100℃の温度が採用される。加水分解混合物の沸点もしくは沸騰範囲が反対温度より高いか、又は加水分解が還流下に行なわれる場合には、大気圧を採用することが好ましい。しかし高められた圧力、たとえば閉じた反応容器中で反応関与体の分圧の合計として生ずる圧力において、加水分解を行なうこともできる。また加水分解を減圧下、たとえば600 mmHgで行なうこともできる。

加水分解が塩基性の媒質中で行なわれる場合は、塩基性剤として特に有利にはアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物又は炭酸塩が用いられる。好適な塩基性剤はたとえばナトリウム、カリウム又はカルシウムの水酸化物及び炭酸カリウムである。一般に塩基性剤の量はクロル炭酸エステル1モル当り1〜4当量、好ましくは2〜3当量である。加水分解が酸性媒質中で行なわれる場合は、酸性剤として一般に有機酸及び特に有利には鉍酸が用いられる。好適な酸はたとえば塩酸、臭化水素酸、硫酸、磷酸、酢酸及びクロル酢酸である。酸性剤は一般に水性媒質に対し1〜20重量%、好ましくは5〜15重量%の濃度において用

6

いられる。

本方法の特別な利点は、化合物Ⅲの加水分解を水性媒質中で塩基性剤又は酸性剤を加えることなく行ないうることである。

塩基性反応媒質中の加水分解に際しては、加水分解混合物は仕上処理前に、有利には鉍酸の添加により酸性にすることが好ましい。加水分解混合物からの芳香族ヒドロキシアルデヒドⅠの収得はたとえば次ぎの手段により行なうことができる。場合により酸性にしたのち、有機相を濾別するか又はアルデヒドと水との共沸混合物を留出させ、続いて有機層を精留する。

芳香族ヒドロキシアルデヒドⅠは、たとえば染料、香料及び酸化防止剤の製造のための重要な中間生成物である。

下記実施例中の部は重量部であり、重量部は容量部に対しkg対ℓの関係にある。

#### 実施例 1

反応容器中で攪拌下にo-クレゾールクロル炭酸エステル83.6部に、120〜140℃で紫外線照射下に塩素約272部が吸収されるまで塩素ガスを通じる。ガラスのラシツヒーリングを充填した塔を用いて真空中で反応混合物を精留することにより、12 mmHgにおける沸点125℃のモノクロルクロル炭酸エステル400部及び13 mmHgにおける沸点134℃のジクロル-o-クレゾールクロル炭酸エステル700部が得られる。モノクロルクロル炭酸エステルは塩素化に再供給される。ジクロルクレゾールクロル炭酸エステルの収率は理論値の98%である。

加水分解のため攪拌下にジクロルクレゾールクロル炭酸エステル700部を室温にある水2800部に加えると、混合物は昇温する。続いて加水分解混合物をさらに2時間攪拌下に90℃に保ち、この際加水分解の進行は生成する塩化物アニオンの滴定により調節される。その後加熱沸騰させると、この際サリチルアルデヒド-水共沸混合物が留出し、そして下層として有機層が分離する。有機層を無水塩化カルシウムを用いて乾燥したのち、760 mmHgにおける沸点196℃のサリチルアルデヒド330部(理論値の92.5%)が得られる。

出発物質として用いられるo-クレゾールクロル炭酸エステルは次ぎのようにして製造される。

7

4000容量部を入れうる攪拌式容器中、トルオール2000容量部及び $\alpha$ -クレゾール540部からの混合物にホスゲン560部を導入する。続いて反応混合物に冷却下にジメチルアニリン640部を10~25℃の温度で加える。添加終了後、反応混合物をさらに1時間40℃に保ち、その後過剰のホスゲンを窒素の吹込みにより除去する。得られた反応混合物を各500部の水を用いて2回洗浄する。洗浄水にはアルカリ性反応を呈するまで苛性ソーダ水溶液を加えてジメチルアニリンを回収し、これはその後の反応に用いることができる。有機層からまずトルオールを留去し、その後残査を真空中で蒸留すると、11mmHgにおける沸点84℃の $\alpha$ -クレゾールクロル炭酸エステル836部(理論値の98%)が得られる。15

実施例 2

この実施例における後記の手段により製造された $p$ -クレゾールクロル炭酸エステル830部に、135℃で紫外線照射下に塩素270部が吸収されるまで塩素を導入する。真空中の精留により、20初留として16mmHgにおける沸点144℃そして融点56℃の $p$ -クレゾールのモノクロルクロル炭酸エステル365部、及び主留としてジクロール- $p$ -クレゾールクロル炭酸エステル700部が得られる。モノクロルクロル炭酸エステルは塩25素化に再供給される。ジクロルクロル炭酸エステルの収率は理論値の97%である。

加水分解のため、攪拌下にジクロール- $p$ -クレゾールクロル炭酸エステル700部を、20重量%苛性ソーダ水溶液2350部に室温で加える。30反応混合物を2時間90~100℃に加熱し、そして重合生成物約20部を濾別する。その後濾液をpH 6.8となるまで酸性にし、冷却後沈殿する $p$ -ヒドロキシベンズアルデヒドを水層から濾別する。融点116℃のきわめて純粋な $p$ -ヒドロキシベンズアルデヒド330部(理論値の92.5%)が得られる。さらにpH 4まで酸性にすると、なお $p$ -ヒドロキシ安息香酸5部が得られる。

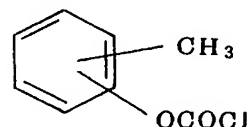
4000容量部を入れうる攪拌式容器中、トルオール2000容量部及び $p$ -クレゾール45040部の混合物にホスゲン560部を導入し、その後

8

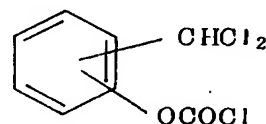
冷却下にジメチルアニリン640部を25℃で加える。続いて反応混合物を2時間40℃に保ち、そして過剰のホスゲンを窒素の吹込みにより除去する。各500部の水を用いて2回洗浄し、洗浄水にはアルカリ性反応を呈するまで苛性ソーダ水溶液を加えてジメチルアニリンを回収する。有機層の精留により13mmHgにおける沸点92℃の $p$ -クレゾールクロル炭酸エステル830部が得られ、これは理論値の97.4%の収率に相当する。

## 特許請求の範囲

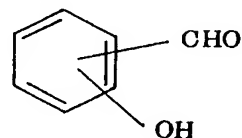
## 1 一般式



(式中ベンゾール環にはさらに1個のベンゾール環がオルト融合していてもよい)で表わされる、場合により不活性置換基を有する芳香族メチルクロル炭酸エステルを塩素化して、一般式



(式中ベンゾール環にはさらに1個のベンゾール環がオルト融合していてもよい)で表わされる、場合により不活性置換基を有する芳香族ジクロルメチルクロル炭酸エステルとし、そしてこの生成物を加水分解して芳香族ヒドロキシアルデヒドとすることを特徴とする、一般式



(式中ベンゾール環にはさらに1個のベンゾール環がオルト融合していてもよい)で表わされる、場合により不活性置換基を有する芳香族ヒドロキシアルデヒドの製法。